

Rec'd PCT/PTO

08 OCT 2004

02.05.03

日 本 国 特 許 庁

JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office

出 願 年 月 日
Date of Application:

2002年 8月 2日

出 願 番 号
Application Number:

特願2002-226743

[ST.10/C]:

[JP2002-226743]

出 願 人
Applicant(s):

トヨタ自動車株式会社
三洋化成工業株式会社

REC'D 27 JUN 2003

WIPO

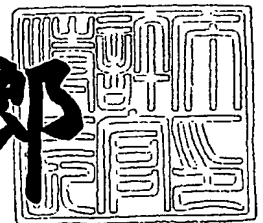
PCT

PRIORITY DOCUMENT
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH
RULE 17.1(a) OR (b)

2003年 6月 6日

特 許 庁 長 官
Commissioner,
Japan Patent Office

太田信一郎



出証番号 出証特2003-3044045

【書類名】 特許願

【整理番号】 SY85

【あて先】 特許庁長官 殿

【国際特許分類】 C08L 75/04

【発明者】

【住所又は居所】 愛知県豊田市トヨタ町1番地 トヨタ自動車株式会社内

【氏名】 竹内 誉人

【発明者】

【住所又は居所】 愛知県豊田市トヨタ町1番地 トヨタ自動車株式会社内

【氏名】 野村 真人

【発明者】

【住所又は居所】 京都市東山区一橋野本町11番地の1 三洋化成工業株式会社内

【氏名】 大森 英樹

【発明者】

【住所又は居所】 京都市東山区一橋野本町11番地の1 三洋化成工業株式会社内

【氏名】 西岡 尚吾

【特許出願人】

【識別番号】 000003207

【氏名又は名称】 トヨタ自動車株式会社

【特許出願人】

【識別番号】 000002288

【氏名又は名称】 三洋化成工業株式会社

【代理人】

【識別番号】 100086586

【弁理士】

【氏名又は名称】 安富 康男

【選任した代理人】

【識別番号】 100115141

【弁理士】

【氏名又は名称】 野田 慎二

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 033891

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 0017925

【プルーフの要否】 要

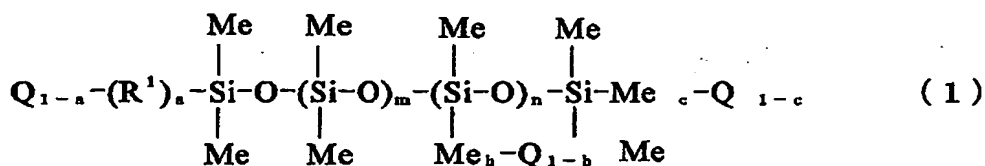
【書類名】 明細書

【発明の名称】 スラッシュ成形ポリウレタンスキン形成剤用内部離型剤

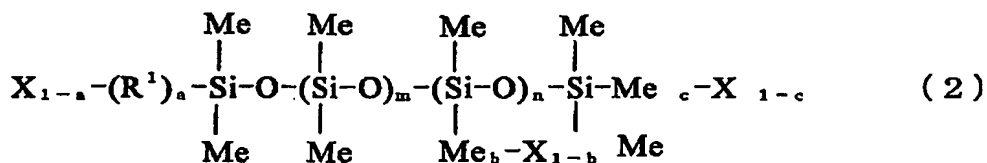
【特許請求の範囲】

【請求項 1】 一般式 (1) で表されるカルボキシル変性オルガノポリシロキサン (a 1)、一般式 (2) で表されるエポキシ変性オルガノポリシロキサン (a 2) および一般式 (3) で表されるエーテル変性オルガノポリシロキサン (a 3) からなる群から選ばれる、極性基を有する変性シリコーン (a) および／または一般式 (4) で表されるフッ素変性リン酸エステル (塩) (f) からなるスラッシュ成形ポリウレタンスキン形成剤用内部離型剤 (A)。

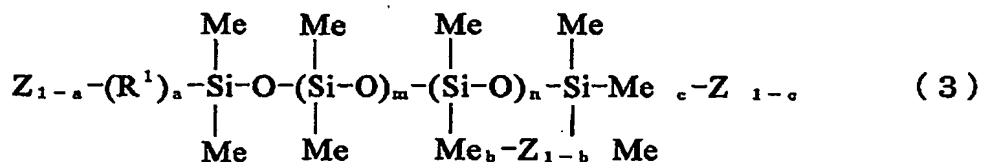
【化 1】



【化 2】



【化 3】

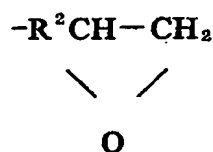


【化 4】



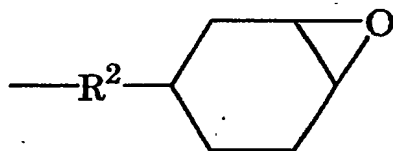
【式 (1) ~ (3) 中、Q は、 $-R^2COOH$ で表されるカルボキシ基、
X は、

【化 5】



または

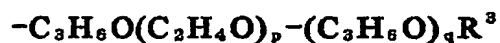
【化 6】



で表されるエポキシ基、

Z は、

【化 7】



で表されるポリエーテル基； R^1 は炭素数 1 ~ 4 のアルキル基、 R^2 は炭素数 1 ~ 4 のアルキレン基、 R^3 は H、炭素数 1 ~ 4 のアルキレン基もしくはアセチル基、Me はメチル基；a、b および c はそれぞれ 0 または 1 で、 $a = 1$ 、 $b = 1$ のときは $c = 0$ ；m および n は、 $(m+n)$ が 10 ~ 200 で、 $n / (m+n)$ が 0 ~ 0.5 を満足する数；p および q は、 $(p+q)$ が 3 ~ 100 で、 $p / (p+q)$ が 0 ~ 0.6 を満足する数を表す。

また、式 (4) 中、 R^f は炭素数 4 ～ 20 のパーフルオロアルキル基； D は $-\text{CH}_2\text{CH}(\text{E})\text{C}_s\text{H}_{2s}-$ または $-\text{SO}_2\text{N}(\text{R}^4)\text{C}_t\text{H}_{2t}-$ で表される 2 価の有機基、ここにおいて E は H 、 CH_3 、 C_2H_5 、 Cl または OR^5 (R^5 は H 、 CH_3 、 C_2H_5 、 COCH_3 、 COC_2H_5 または CH_2COOH もしくはその塩)、 s は 0 ～ 4 の整数、 R^4 は炭素数 1 ～ 4 のアルキル基、 t は 1 ～ 4 の整数； r は 2 または 3 の整数を表す。]

【請求項 2】 (a 1) もしくは (a 3) 単独か、(f) と (a 1)、(a 2) および／または (a 3) との組み合わせ、または (a 1) と (a 3) との組み合わせからなる請求項 1 記載の内部離型剤 (A)。

【請求項 3】 請求項 1 または 2 記載の (A) を熱可塑性ポリウレタン樹脂 (B) に含有させてなるスラッシュ成形ポリウレタンスキン形成剤。

【請求項 4】 (A) の使用量が (B) の重量に基づいて 0.01 ～ 5% である請求項 3 記載の形成剤。

【請求項 5】 さらに、可塑剤、難燃剤、充填剤、物理的発泡剤、分散剤、紫外線吸収剤、酸化防止剤、着色剤およびブロッキング防止剤からなる群から選ばれる添加剤 (C) を含有させてなる請求項 3 または 4 記載の形成剤。

【請求項 6】 請求項 3 ～ 5 いずれか記載の形成剤をモールドキャビティ内に導入し、溶融成形後、脱型することからなるスラッシュ成形方法。

【請求項 7】 請求項 3 ～ 5 いずれか記載の形成剤をモールドキャビティ内に導入して溶融成形し、該形成剤の固化前、固化と同時にまたは固化後に、ポリウレタンフォーム原液を導入し発泡させて、コア材を形成させることを特徴とする、スキン付ポリウレタンフォームの製造方法。

【請求項 8】 請求項 3 ～ 5 いずれか記載の形成剤を固化させてなるスキン層を有するスキン付ポリウレタンフォーム。

【請求項 9】 請求項 8 記載のスキン付ポリウレタンフォームからなる自動車内装材。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明はスラッシュ成形ポリウレタンスキン形成剤用内部離型剤、該離型剤を

用いたスラッシュ成形ポリウレタンスキンおよび該スキン付きのポリウレタンフォームに関する。

【 0 0 0 2 】

【従来の技術】

スラッシュ成形法は、複雑な形状（アンダーカット、深絞り等）の製品が容易に成形できること、肉厚が均一にできること、材料の歩留まり率が良いことなどの利点から、インストルメントパネル、コンソールボックス、ドアトリム等の自動車の内装材等の用途に広く利用されており、最近では従来のポリ塩化ビニル系樹脂からなるものに比べて耐薬品性、耐光性等に優れる熱可塑性ポリウレタン系樹脂のスラッシュ成形用材料が提案されている。

【 0 0 0 3 】

このポリウレタン系樹脂のスラッシュ成形方法では、複雑な形状のモールドに均一付着させた粉末材料を溶融してスキンを形成させた後、モールドを冷却して成形されたスキンをモールドから容易に離型できることが必要とされる。

一方、該スキンは通常、モールドキャビティ内での固化前、固化と同時にまたは固化後に、ポリウレタンフォーム原液を導入し発泡させてコア材を形成させ、スキン付ポリウレタンフォーム成形品として各種用途に用いられるため、内部離型剤がスキンとポリウレタンフォームとの接着性に悪影響を及ぼさないことも同時に求められる。

【 0 0 0 4 】

従来、ポリウレタン系樹脂のスラッシュ成形用の内部離型剤としては、ジメチルシロキサン、メチルヒドロキシポリシロキサンおよび／またはメチルフェニルポリシロキサン（特開平 1 1 - 1 9 2 6 7 8 号公報）や、多価アルコールと二塩基酸と高級脂肪酸を反応させて得られるエステル化合物（特開 2 0 0 1 - 1 1 5 0 1 0）などが知られている。

【 0 0 0 5 】

【発明が解決しようとする課題】

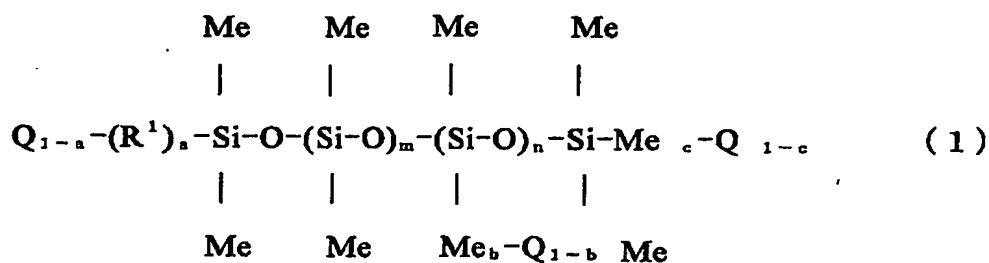
しかしながら、これら従来の内部離型剤では充分な離型効果と、スキンとポリウレタンフォームとの接着性の両立において充分とはいえないのが現状であった

【0006】

本発明者らは、上記課題について鋭意検討した結果、本発明に到達した。すなわち本発明は、一般式（1）で表されるカルボキシル変性オルガノポリシロキサン（a1）、一般式（2）で表されるエポキシ変性オルガノポリシロキサン（a2）および一般式（3）で表されるエーテル変性オルガノポリシロキサン（a3）からなる群から選ばれる、極性基を有する変性シリコーン（a）および／または一般式（4）で表されるフッ素変性リン酸エステル（塩）（f）からなるスラッシュ成形ポリウレタンスキン形成剤用内部離型剤（A）

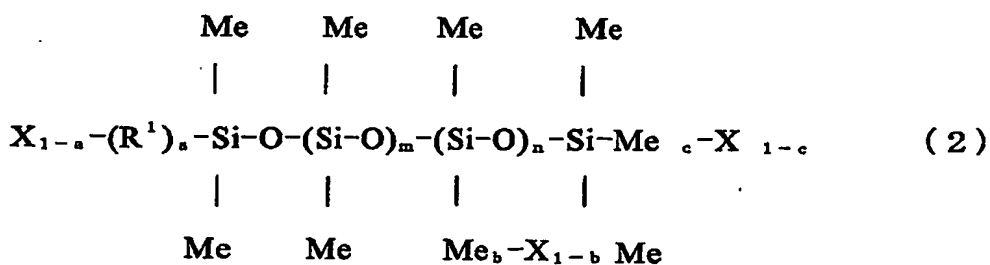
【0007】

【化8】



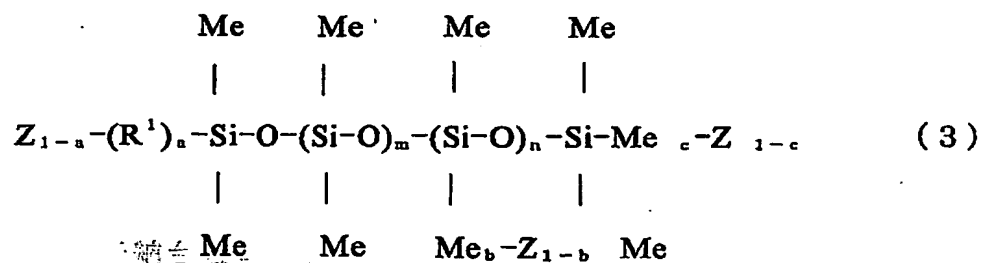
【0008】

【化9】



【0009】

【化10】



【0010】

【化11】

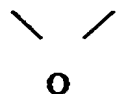


【0011】

〔式(1)～(3)中、Qは、 $-\text{R}^2\text{COOH}$ で表されるカルボキシル基、
Xは、

【0012】

【化12】

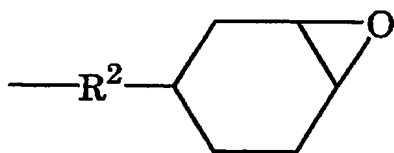


【0013】

または

【0014】

【化13】



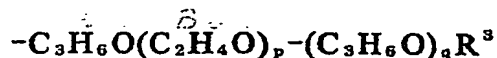
【0015】

で表されるエポキシ基、

Zは、

【0016】

【化14】



【0017】

で表されるポリエーテル基； R^1 は炭素数1～4のアルキル基、 R^2 は炭素数1～4のアルキレン基、 R^3 はH、炭素数1～4のアルキレン基もしくはアセチル基、Meはメチル基；a、bおよびcはそれぞれ0または1で、 $a=1$ 、 $b=1$ のときは $c=0$ ；mおよびnは、 $(m+n)$ が10～200で、 $n/(m+n)$ が0～0.5を満足する数；pおよびqは、 $(p+q)$ が3～100で、 $p/(p+q)$ が0～0.6を満足する数を表す。

また、式(4)中、 Rf は炭素数4～20のパーフルオロアルキル基；Dは $-\text{CH}_2\text{CH}(\text{E})\text{CsH}_2\text{s}-$ または $-\text{SO}_2\text{N}(\text{R}^4)\text{CtH}_2\text{t}-$ で表される2価の有機基、ここにおいてEはH、 CH_3 、 C_2H_5 、Clまたは OR^5 (R^5 はH、 CH_3 、 C_2H_5 、 COCH_3 、 COC_2H_5 または CH_2COOH もしくはその塩)、sは0～4の整数、 R^4 は炭素数1～4のアルキル基、tは1～4の整数；rは2または3の整数を表す。]

【0018】

；該(A)を熱可塑性ポリウレタン樹脂(B)に含有させてなるスラッシュ成形ポリウレタンスキン形成剤；該形成剤をモールドキャビティ内に導入し、溶融成形後、脱型することからなるスラッシュ成形方法；該形成剤をモールドキャビティ内に導入して溶融成形し、該形成剤の固化前、固化と同時または固化後に、ポリウレタンフォーム原液を導入し発泡させてコア材を形成させることを特徴とする、スキン付ポリウレタンフォームの製造方法；該形成剤を固化させてなるスキン層を有するスキン付ポリウレタンフォーム；並びに、該スキン付ポリウレタンフォームからなる自動車内装材である。

【0019】

【発明の実施の形態】

本発明のスラッシュ成形ポリウレタンスキン形成剤用内部離型剤 (A) を構成する変性シリコーン (a) のうち、カルボキシル変性オルガノポリシロキサン (a 1)、エポキシ変性オルガノポリシロキサン (a 2) およびエーテル変性オルガノポリシロキサン (a 3) は、それぞれ前記一般式 (1)、(2) および (3) で表される。

【0020】

各式中、 R^1 は炭素数が通常 1～4 (好ましくは 1～3) のアルキル基を表し、炭素数が 4 を超えると離型性が悪くなる。 R^2 は炭素数が通常 1～4 (好ましくは 1～3) のアルキレン基を表し、炭素数が 4 を超えると離型性が悪くなる。

R^3 は H または炭素数が通常 1～4 (好ましくは 1～3) のアルキル基もしくはアセチル基を表し、アルキル基の場合炭素数が 4 を超えると離型性が悪くなる。

m および n は (m+n) が通常 10～200 (好ましくは 25～100) で、 $n/(m+n)$ が 0～0.5 (好ましくは 0.1～0.45) を満足する数を表し、(m+n) が 10 未満では離型性が悪くなり、200 を超えると後述するスキン付ポリウレタンフォームにおけるスキンとフォームとの接着性が悪くなる。また、 $n/(m+n)$ が 0.5 を超えると離型性が悪くなる。

【0021】

p および q は、(p+q) が通常 2～100 (好ましくは 3～60) で、 $p/(p+q)$ が 0.01～0.6 (好ましくは 0.05～0.3) を満足する数を表し、(p+q) が 3 未満ではスキンとフォームとの接着性が悪くなり、100 を超えると離型性が悪くなる。

また、 $p/(p+q)$ が 0.6 を超えるとスキンの耐吸湿性が悪くなる。

a、b および c はそれぞれ 0 または 1 [但し、a=1、b=1 かつ c=1 の場合 [有機基 (カルボキシル基、エポキシ基またはエーテル基) による変性物ではない] を除く] であり、変性シリコーンとしては次のタイプのものが挙げられる。

【0022】

[1] 側鎖型 a=1、b=0、c=1 の場合で、有機基がオルガノポリ

シロキサン側の鎖に導入されたタイプ。

〔2〕両末端型 $a = 0$ 、 $b = 1$ 、 $c = 0$ の場合で、有機基がオルガノポリシロキサンの両末端に導入されたタイプ。

〔3〕片末端型 $a = 1$ 、 $b = 1$ 、 $c = 0$ 、または $a = 0$ 、 $b = 1$ 、 $c = 1$ の場合で、有機基がオルガノポリシロキサンの片末端に導入されたタイプ。

〔4〕側鎖両末端型 $a = 0$ 、 $b = 0$ 、 $c = 0$ の場合で、有機基がオルガノポリシロキサンの側鎖および両末端に導入されたタイプ。

〔5〕側鎖片末端型 $a = 1$ 、 $b = 0$ 、 $c = 0$ 、または $a = 0$ 、 $b = 0$ 、 $c = 1$ の場合で、有機基がオルガノポリシロキサンの側鎖および片末端に導入されたタイプ。

〔6〕混合型 上記〔1〕～〔5〕から選ばれる2種以上の混合タイプ。

【0023】

前記一般式(1)で表されるカルボキシル変性オルガノポリシロキサン(a1)のうち、離型性の観点から好ましいのは、側鎖型(a11)、両末端型(a12)、混合型(a16)、さらに好ましいのは(a16)である。

側鎖型(a11)の好ましい具体例としては、カルボキシル当量が3,000～4,000、 $(m+n)$ が20～200、 $n/(m+n)$ が0.01～0.1のもの、例えば商品名X22-3701E〔信越化学工業(株)製〕、商品名SF8418〔トーレ・シリコン(株)製〕などが挙げられ、さらに好ましいのはX-22-3701Eである。

両末端型(a12)の好ましい具体例としては、カルボキシル当量が800～1,500、 $(m+n)$ が10～100、 $n/(m+n)$ が0のもの、例えば商品名X-22-162A〔信越化学工業(株)製〕などが挙げられる。

混合型(a16)の好ましい具体例としては、カルボキシル当量が1,000～1,500、 $(m+n)$ が10～100、 $n/(m+n)$ が0～10のもの、例えば商品名X-22-3710〔信越化学工業(株)製〕などが挙げられる。

【0024】

前記一般式(2)で表されるエポキシ変性オルガノポリシロキサン(a2)のうち、離型性の観点から好ましいのは、側鎖型(a21)である。

側鎖型 (a 2 1) の好ましい具体例としては、エポキシ当量が 2, 500~4, 500、(m+n) が 10~200、 $n/(m+n)$ が 0.1~0.5 のもの、例えば商品名 KF-1001、KF-101、KF-102 [いずれも信越化学工業 (株) 製]、商品名 SF8411、SF8413 [いずれもトーレ・シリコン (株) 製] などが挙げられ、さらに好ましいのは、KF-1001、KF-102 である。

【0025】

前記一般式 (3) で表されるエーテル変性オルガノポリシロキサン (a 3) のうち、離型性の観点から好ましいのは、側鎖型 (a 3 1) である。

側鎖型 (a 3 1) の好ましい具体例としては、(m+n) が 10~50、 $n/(m+n)$ が 0.05~0.5 のもの、例えば商品名 FZ-2222、FZ-2164 [いずれも日本ユニカー (株) 製] などが挙げられる。

【0026】

本発明の (A) を構成するフッ素変性リン酸エステル (塩) (f) は前記一般式 (4) で表され、フッ素変性リン酸エステルの具体例としては、以下のものが挙げられる。

(イ) $[(CF_3)_2CF(CF_2CF_2)_iCH_2CH(OH)CH_2O]_rPO(OH)_{3-r}$ で表される $i=3$ 以上の混合物

(ロ) $[C_8F_{17}SO_2N(C_2H_5)CH_2CH_2O]_rPO(OH)_{3-r}$

(ハ) $[C_7F_{15}CH_2CH_2O]_rPO(OH)_{3-r}$

(ニ) $[(CF_3)_2CF(CF_2CF_2)_iCH_2CH_2CH_2O]_nPO(OH)_{3-r}$ で表される $i=3$ 以上の混合物

(ホ) $[(CF_3)_2CF(CF_2CF_2)_3CH_2CH(Cl)CH_2O]_rPO(OH)_{3-r}$

(ヘ) $[(CF_3)_2CF(CF_2CF_2)_3CH_2CH(CH_3)O]_rPO(OH)_{3-r}$

(ト) $[(CF_3)_2CF(CF_2CF_2)_3CH_2CH(OCH_2COOH)CH_2O]_rPO(OH)_{3-r}$

また、フッ素変性リン酸エステル塩の具体例としては、例えばアルカリ金属 (ナトリウム、カリウムなど) 塩、アンモニウム塩、アミン塩などが挙げられる。

【0027】

上記フッ素変性リン酸エステル (塩) のうち、離型性の観点から好ましいのは

、Rfが炭素数7～20のパーフルオロアルキル基であり、Dがアルキル基またはOH、 $-OCH_2COOH$ 、 $-SO_2N(-)-$ などの極性原子団を有し、sおよびtが1～3の整数であるリン酸エステルおよびその塩であり、例えば商品名スミモールドFA〔住鉱潤滑剤（株）製〕などが挙げられる。

【0028】

上記内部離型剤（A）のうち、離型性の観点から好ましいのは、（a1）もしくは（a3）単独、（f）と（a1）、（a2）および／または（a3）との組み合わせ、および（a1）と（a3）との組み合わせからなるもの、さらに好ましいのは（a1）と（a3）との組み合わせ、とくに好ましいのは混合型の（a1）と側鎖型の（a3）との組み合わせからなるものである。

【0029】

本発明のスラッシュ成形ポリウレタンスキン形成剤用内部離型剤組成物（A）は通常熱可塑性ポリウレタン樹脂（B）に含有させて用いられる。

（B）は、過剰のジイソシアネート（b1）と、数平均分子量〔以下 M_n と略記、測定はゲルパーミエーションクロマトグラフィー（GPC）により行い、 M_n はポリスチレンなどの分子量標準サンプルから得た検量線を基に算出できる、以下同じ〕500～10,000の高分子ジオール（b2）および必要により M_n 500未満の低分子ジオール（b3）とから誘導されるイソシアネート基末端ウレタンプレポリマー（b）と、伸長剤（c1）および停止剤（c2）とを反応させることにより得られる。

また、（c2）は該（b）の構成成分となってもよい。

【0030】

（b1）としては、脂肪族ジイソシアネート、脂環式ジイソシアネート、芳香脂肪族ジイソシアネート、これらのジイソシアネートの変性物およびこれらの2種以上の混合物が挙げられる。

【0031】

脂肪族ジイソシアネートとしては、炭素数（NCO基中の炭素を除く、以下同様）2～18のもの、例えばエチレンジイソシアネート、テトラメチレンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート（以下HDIと略記）、ドデカメ

チレンジイソシアネート、2, 2, 4-トリメチルヘキサメチレンジイソシアネート、リレンジイソシアネート、2, 6-ジイソシアナトメチルカプロエート、ビス(2-イソシアナトエチル)フマレート、ビス(2-イソシアナトエチル)カーボネート、2-イソシアナトエチル-2, 6-ジイソシアナトヘキサノエート、が挙げられる。

【0032】

脂環式ジイソシアネートとしては、炭素数4~15のもの、例えばイソホロンジイソシアネート(IPDI)、ジシクロヘキシルメタン-4, 4'-ジイソシアネート(水添MDI)、シクロヘキシレンジイソシアネート、メチルシクロヘキシレンジイソシアネート(水添TDI)、ビス(2-イソシアナトエチル)-4-シクロヘキセン、が挙げられる。

【0033】

芳香脂肪族ジイソシアネートとしては、炭素数8~15のもの、例えばm-および/またはp-キシリレンジイソシアネート(XDI)、 α , α , α' , α' -テトラメチルキシリレンジイソシアネート(TM XD I)、が挙げられる。

【0034】

上記のジイソシアネートの変性物としては、カーボジイミド基、ウレトジオン基、ウレトイミン基、ウレア基等を有するものが挙げられる。

【0035】

これらのジイソシアネートのうち好ましいのは、脂肪族ジイソシアネート、および脂環族ジイソシアネートであり、とくに好ましいのはHDIおよび水添MDIである。

【0036】

上記高分子ジオール(b2)としては、ポリエステルジオール、ポリエーテルジオール、ポリエーテルエステルジオールおよびこれら2種以上の混合物が挙げられる。

ポリエステルジオールとしては、例えば①低分子ジオールとジカルボン酸もしくはそのエステル形成性誘導体〔酸無水物、低級アルキル(炭素数1~4)エステル、酸ハライド等〕との縮合重合によるもの、②低分子ジオールを開始剤とし

てラクトンモノマーを開環重合したもの、およびこれらの2種以上の混合物が挙げられる。

【0037】

上記低分子ジオールの具体例としては M_n 500未満のもの、例えば脂肪族ジオール〔直鎖ジオール（エチレングリコール、ジエチレングリコール、1, 3-プロパンジオール、1, 4-ブタンジオール、1, 5-ペンタンジオール、1, 6-ヘキサジオールなど）、分岐鎖を有するジオール（プロピレングリコール、ネオペンチルグリコール、3-メチル-1, 5-ペンタンジオール、2, 2-ジエチル-1, 3-プロパンジオール、1, 2-, 1, 3-もしくは2, 3-ブタンジオールなど）など〕；環状基を有するジオール〔たとえば特公昭45-1474号公報記載のもの：脂肪族環状基含有ジオール（1, 4-ビス（ヒドロキシメチル）シクロヘキサン、水添ビスフェノールAなど）、芳香族環状基含有ジオール〔m-, およびp-キシリレングリコール、ビスフェノールA、ビスフェノールS、ビスフェノールFおよびジヒドロキシナフタレンなどの各アルキレンオキサイド（炭素数2～10またはそれ以上）付加物、ビス（2-ヒドロキシエチル）テレフタレートなど〕など〕およびこれらの2種以上の混合物が挙げられる。

これらのうち好ましいのは脂肪族ジオールおよび環状基を有するジオールである。

【0038】

上記①におけるジカルボン酸もしくはそのエステル形成性誘導体の具体例としては、炭素数4～15の脂肪族ジカルボン酸〔コハク酸、アジピン酸、セバシン酸、グルタル酸、アゼライン酸、マレイン酸、フマル酸など〕、炭素数6～16の脂環式ジカルボン酸〔1, 3-シクロブタンジカルボン酸、1, 3-シクロペンタンジカルボン酸、1, 2-および1, 4-シクロヘキサジカルボン酸、1, 3-ジカルボキシメチルシクロヘキサン、ジシクロヘキシル-4, 4'-ジカルボン酸など〕、炭素数8～16の芳香族ジカルボン酸〔テレフタル酸、イソフタル酸、ジフェノキシエタンジカルボン酸、ジフェニル-4, 4'-ジカルボン酸、ナフタレン-2, 6-および2, 7-ジカルボン酸など〕、これらのエステ

ル形成性誘導体〔酸無水物、低級アルキルエステル（ジメチルエステル、ジエチルエステルなど）、酸ハライド（酸クロライド等）など〕およびこれらの2種以上の混合物が挙げられる。

【0039】

上記②におけるラクトンモノマーとしては炭素数4～10、例えば γ -ブチロラクトン、 γ -バレロラクトン、 ϵ -カプロラクトンおよびこれらの2種以上の混合物が挙げられる。

【0040】

ポリエーテルジオールとしては、2個の水酸基含有化合物（たとえば前記低分子ジオール、2価のフェノールなど）にアルキレンオキサイド（炭素数2～10またはそれ以上）を付加した構造の化合物が挙げられる。

2価のフェノールとしてはビスフェノール〔ビスフェノールA、ビスフェノールF、ビスフェノールSなど〕、単環フェノール〔カテコール、ハイドロキノンなど〕などが挙げられる。

アルキレンオキサイドとしては、エチレンオキサイド（以下EOと略記）、プロピレンオキサイド（以下POと略記）、1, 2-, 1, 3-, 1, 4-または2, 3-ブチレンオキサイド、スチレンオキサイド、炭素数5～10またはそれ以上の α -オレフィンオキサイド、エピクロルヒドリンおよびこれらの2種以上の混合物（ブロックまたはランダム付加）が挙げられる。

これらのうち好ましいのは、2価フェノールにアルキレンオキサイドを付加したもの、さらに好ましいのは2価フェノールにEOを付加したものである。

【0041】

また、ポリエーテルエステルジオールとしては、上記ポリエーテルジオールの1種以上と前記ポリエステルジオールの原料として例示したジカルボン酸もしくはそのエステル形成性誘導体の1種以上とを縮重合させて得られるものが挙げられる。

【0042】

上記の高分子ジオール（b2）のうちで好ましいのは、ポリエステルジオール、さらに好ましいのは低分子ジオールとジカルボン酸との重縮合物である。

【 0 0 4 3 】

(b 2) の M_n は成形体のソフト感と機械物性の観点から好ましくは 5 0 0 ~ 1 0, 0 0 0、さらに好ましくは 8 0 0 ~ 5, 0 0 0、とくに好ましくは 9 0 0 ~ 3, 0 0 0 である。

【 0 0 4 4 】

高分子ジオール (b 2) と共に必要により使用される M_n 5 0 0 未満の低分子ジオール (b 3) としては、前記ポリエステルジオールの出発物質として例示した化合物が挙げられる。これらのうち好ましいのは脂肪族ジオールである。

【 0 0 4 5 】

熱可塑性ポリウレタン樹脂 (B) の製造において、イソシアネート基末端ウレタンプレポリマー (b) を形成する際の (b 1)、(b 2) および (b 3) のモル比は、(b 1) 1 モルに対し、(b 2) は好ましくは 0. 1 ~ 0. 9 モル、さらに好ましくは 0. 2 ~ 0. 8 モル、(b 3) は好ましくは 0. 2 モル以下、さらに好ましくは 0. 0 5 ~ 0. 1 5 モルである。

また、該ウレタンプレポリマー (b) の遊離イソシアネート基含量は好ましくは 1 ~ 1 0 重量%、さらに好ましくは 2 ~ 6 重量%である。

【 0 0 4 6 】

熱可塑性ポリウレタン樹脂 (B) は、上記イソシアネート基末端ウレタンプレポリマー (b) に伸長剤 (c 1) および必要に応じて停止剤 (c 2) を反応させることにより得られる。

【 0 0 4 7 】

上記 (c 1) としては、炭素数 2 ~ 1 8 のジアミン、低分子ジオールおよび／または水が挙げられる。

ジアミンとしては、炭素数 2 ~ 1 8 の脂肪族ジアミン [1, 2-エチレンジアミン、1, 4-テトラメチレンジアミン、1, 6-ヘキサメチレンジアミン (HDA)、1, 8-オクタメチレンジアミン、1, 12-ドデカメチレンジアミン等]；炭素数 4 ~ 1 5 の脂環式ジアミン [4, 4'-ジアミノ-3, 3'-ジメチルジシクロヘキシルメタン、4, 4'-ジアミノ-3, 3'-ジメチルジシクロヘキシル、4, 4'-ジシクロヘキシルメタンジアミン、シクロヘキサン-1

、4-ジアミン、イソホロンジアミン（IPDA）等]；芳香脂肪族ジアミン[キシリレンジアミン、 α ， α ， α' ， α' -テトラメチルキシリレンジアミン等]；炭素数3～17のカーボネート系ジアミン、[ビス（2-アミノエチル）カーボネート等]；ポリオキシエチレンジアミン（Mn500以下）；ポリオキシテトラメチレンジアミン（Mn500以下）；およびこれらの2種以上の混合物が挙げられる。

低分子ジオールとしては、上記ポリエステルジオールの出発物質として例示した化合物が使用できる。

これらの伸長剤（c1）のうち好ましいのは、ジアミン、さらに好ましいのは脂肪族ジアミンおよび脂環式ジアミン、とくに好ましいのはHDAおよびIPDAである。

【0048】

上記（c2）としては、炭素数1～18のモノアミンおよび／または炭素数1～18のモノオールが挙げられる。

モノアミンとしては、脂肪族モノアミン、脂環式モノアミンおよび芳香脂肪族モノアミンが挙げられる。

脂肪族モノアミンとしては、モノアルキルアミン[炭素数1～9、例えばメチルアミン、エチルアミン、プロピルアミン、ブチルアミン]；ジアルキルアミン[炭素数2～18、例えばジメチルアミン、ジエチルアミン、ジプロピルアミン、ジブチルアミン]；モノーおよびジ-アルカノールアミン[炭素数2～12、例えばモノエタノールアミン、ジエタノールアミン、モノブタノールアミン、ジブタノールアミン]；およびこれらの2種以上の混合物が挙げられる。

脂環式モノアミンとしては、炭素数4～12、例えばシクロブチルアミン、シクロペンチルアミン、シクロヘキシルアミンおよびこれらの2種以上の混合物が挙げられる。

芳香脂肪族モノアミンとしては、炭素数7～12、例えばベンジルアミン、フェネチルアミンおよびこれらの2種以上の混合物が挙げられる。

【0049】

モノオールとしては、脂肪族アルコール[炭素数1～18、例えばメタノール、

エタノール、イソプロパノール、*n*-ブタノール、1-オクタノール、2-エチルヘキサノール、オレイルアルコール]；脂環式アルコール[炭素数4～12、例えばシクロブタノール、シクロペンタノール、シクロヘキサノール]；芳香脂肪族アルコール[炭素数7～12、例えばベンジルアルコール、フェネチルアルコール]；およびこれらの2種以上の混合物が挙げられる。

これらの(c2)のうち好ましいのは脂肪族モノアミンおよび脂肪族アルコール、さらに好ましいのはジアルキルアミン(とくにジプロピルアミン、ジブチルアミン)、および1-オクタノール、2-エチルヘキサノールである。

【0050】

熱可塑性ポリウレタン樹脂(B)の形成反応において、ウレタンプレポリマー(b)のイソシアネート基に対する(c1)の当量比は、好ましくは1/(0.2～0.98)、さらに好ましくは1/(0.3～0.95)であり、また(b)のイソシアネート基に対する(c2)の当量比は、好ましくは1/(0.02～0.2)、さらに好ましくは1/(0.05～0.15)である。

【0051】

また、(B)の製造においては必要に応じ、イソシアネートに対して不活性な溶剤を任意の量使用することができる。

【0052】

熱可塑性ポリウレタン樹脂(B)は通常粉体状で用いられる。粉体の平均粒径(体積平均粒径、測定はマイクロトラックHRA粒度分析法による、以下同じ)は成形性の観点から好ましくは100～400 μ m、さらに好ましくは120～300 μ mである。

(B)の粉体の製造方法としては特に限定されないが、例えば以下の方法が挙げられる。

- ① ブロック状またはペレット状の(B)を冷凍粉碎法、氷結粉碎法等の方法で粉碎し、(B)の粉体を得る方法
- ② (B)を溶解しない有機溶剤(*n*-ヘキサン、シクロヘキサン、*n*-ヘプタンなど)中で(B)の非水分散体を形成させ、該非水分散体から(B)を分離乾燥し、(B)の粉体を得る方法(例えば特開平04-255755号公報に記載)

の方法)

③ 分散剤（後述のもの）を含有した水中で（Ｂ）の水分散体を形成させ、該水分散体から（Ｂ）を分離乾燥し、（Ｂ）の粉体を得る方法（例えば特開平０７－１３３４２３号および特開平０８－１２００４１号各公報に記載の方法）

これらのうち好ましいのは、多量の有機溶剤を使用せずしかも所望の粒度の粉体が容易に得られる点で③の方法である。

【００５３】

熱可塑性ポリウレタン樹脂（Ｂ）の T_g 〔測定は示差走査熱量測定（ＤＳＣ）法による、以下同じ〕は、製造上の観点および低温での伸びの観点から、好ましくは $-75 \sim -20^\circ\text{C}$ 、さらに好ましくは $-65 \sim -25^\circ\text{C}$ 、とくに好ましくは $-60 \sim -30^\circ\text{C}$ である。

【００５４】

（Ｂ）の M_n は、成形体の機械物性（破断強度等）と熱溶融時の溶融粘度の観点から、好ましくは $10,000 \sim 100,000$ 、さらに好ましくは $20,000 \sim 60,000$ 、とくに好ましくは $15,000 \sim 30,000$ である。

【００５５】

また、（Ｂ）の熱軟化開始温度〔測定は熱機械分析針入方式（ＴＭＡ）による〕は樹脂粉末同士のブロッキングおよび成形体の表面平滑性の観点から、好ましくは $120 \sim 220^\circ\text{C}$ 、さらに好ましくは $125 \sim 200^\circ\text{C}$ 、とくに好ましくは $130 \sim 150^\circ\text{C}$ である。

【００５６】

本発明のスラッシュ成形ポリウレタンスキン形成剤は前記の内部離型剤組成物（Ａ）を熱可塑性ポリウレタン樹脂（Ｂ）に含有させてなる。（Ｂ）の重量に基づく（Ａ）の使用量は、離型性およびポリウレタンフォームとの接着性の観点から好ましくは $0.01 \sim 5$ 重量％、さらに好ましくは $0.1 \sim 2$ 重量％である。

（Ａ）を（Ｂ）に含有させる方法としては、（Ａ）を（Ｂ）の粉体と混合してもよく、また（Ｂ）を形成させるときに予め（ｂ）に含有させておいてもよい。離型性の観点から好ましいのは（Ａ）を（Ｂ）の粉体と混合する方法である。

【００５７】

本発明のスラッシュ成形ポリウレタンスキン形成剤には、本発明の効果を阻害しない範囲で、必要により可塑剤、難燃剤、充填剤、物理的発泡剤、分散剤、紫外線吸収剤、酸化防止剤、着色剤およびブロッキング防止剤からなる群から選ばれる添加剤（C）を加えることができる。

【0058】

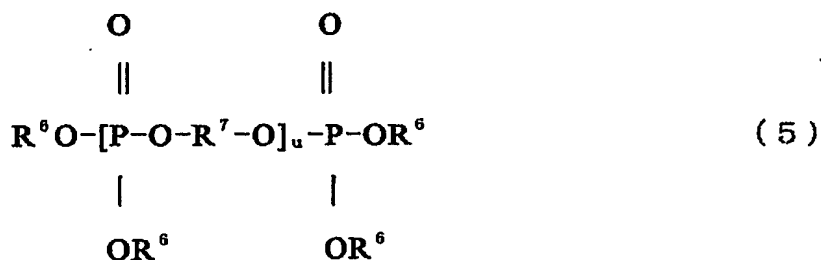
可塑剤としては、リン酸エステル；ポリアルキレングリコールの芳香族モノカルボン酸ジエステル；フタル酸と炭素数2～18のアルコールのジエステル〔フタル酸ジブチル、フタル酸ジオクチル、フタル酸ジブチルベンジル、フタル酸ジイソデシル等〕；脂肪族ジカルボン酸と炭素数2～18のアルコールのジエステル〔アジピン酸ジ-2-エチルヘキシル、セバシン酸-2-エチルヘキシル等〕；トリメリット酸と炭素数2～18のアルコールのトリエステル〔トリメリット酸トリ-2-エチルヘキシル、トリメリット酸トリオクチル等〕；脂肪族モノカルボン酸と炭素数2～18のアルコールのエステル〔オレイン酸ブチル等〕；およびこれらの2種以上の混合物が挙げられる。

【0059】

可塑剤のうちリン酸エステルとしては、下記一般式（5）で示されるものが挙げられる。

【0060】

【化15】



【0061】

式中、 R^6 はハロゲンで置換されていてもよい炭素数1～10の1価の炭化水素基であり、複数個の R^6 は同一でも異なってもよい。 R^7 はハロゲンで置換されていてもよい炭素数2～15の2価の有機基を表す。 u は0～6、好ましく

は 1 ～ 6 の整数を表す。

R^6 としては、炭素数 1 ～ 10 の脂肪族炭化水素基（メチル基、エチル基、イソプロピル基、*n*-ブチル基、*t*-ブチル基、ヘキシル基等）、炭素数 1 ～ 6 のアルキル基で置換されていてもよい芳香族炭化水素基（フェニル基、キシレニル基、クレジル基、エチルベンジル基、ブチルベンジル基等）およびこれらのハロゲン置換された基が挙げられる。

これらのうち好ましいのはフェニル基、アルキルフェニル基、又はハロゲン置換フェニル基である。

【0062】

R^7 としては、炭素数 2 ～ 15 の脂肪族炭化水素基（エチレン基、プロピレン基、*n*-ブチレン基、*t*-ブチレン基、ヘキシレン基等）、炭素数 6 ～ 15 の硫黄又は酸素原子を含んでいてもよい 2 価の芳香族炭化水素基〔フェニレン基、ビフェニレン基、 $-\text{Ph}-\text{CH}_2-\text{Ph}-$ 、 $-\text{Ph}-\text{C}(\text{CH}_3)_2-\text{Ph}-$ 、 $-\text{Ph}-\text{SO}-\text{Ph}-$ （Ph はフェニレン基を示す）、ビスフェノール類（ビスフェノール A、ビスフェノール F、ビスフェノール S 等）の水酸基を除いた残基等〕及びこれらのハロゲン置換された基が挙げられる。

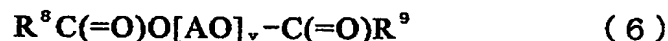
これらのうち好ましいのは、炭素数 6 ～ 15 の硫黄又は酸素原子を含んでいてもよい 2 価の芳香族炭化水素基である。

【0063】

可塑剤のうちポリアルキレングリコールの芳香族モノカルボン酸ジエステルとしては、下記一般式（6）で示されるものが挙げられる。

【0064】

【化 16】



【0065】

式中、 R^8 および R^9 は同一または異なる芳香族モノカルボン酸残基、A は炭素数 2 ～ 4 のアルキレン基を表し、 v は 2 ～ 25（好ましくは 3 ～ 15、さらに好ましくは 3 ～ 10）の整数を表す。

【0066】

式(6)において、 R^8 および R^9 としては、炭素数1～10のアルキル基および/またはハロゲン(Cl、Brなど)で核置換(置換度1～3)されていてもよい芳香族炭化水素基(フェニル基、トルイル基、キシレニル基、4-ブチルフェニル基、2,4-ジブチルフェニル基、2-メチル-4-クロロフェニル基、ノニルフェニル基など)が挙げられる。

また、Aとしては炭素数2～4の直鎖または分岐のアルキレン基(エチレン基、1,2-および1,3-プロピレン基、1,2-, 2,3-, 1,3-, 1,4-ブチレン基など)およびこれらのハロゲン置換された基(1-クロロメチルエチレン基、1-ブロモメチルエチレン基など)が挙げられる。

これらのうち好ましいのは、 R^8 および R^9 がそれぞれ独立にフェニル基[例えばポリエチレングリコール(Mn200)の安息香酸ジエステルなど]またはアルキル(炭素数1～10)フェニル基のものである。

【0067】

上記可塑剤のうち、フォギングがほとんどない、吸水しにくい、および低温におけるソフト感の観点から好ましいのは、ポリアルキレングリコールの芳香族モノカルボン酸ジエステル、およびさらに好ましいのはリン酸エステルである。

【0068】

難燃剤としては、ハロゲン含有リン酸エステル[トリクレジルホスフェート、トリス(2,3ジブプロモプロピル)ホスフェートなど]、三酸化アンチモン、水酸化マグネシウム、ホウ酸塩(ホウ酸亜鉛、メタホウ酸バリウムなど)、水酸化アルミニウム、赤リン、水酸化マグネシウム、ポリリン酸アンモニウム、ヘット酸、デカブロモビフェニルエーテル、テトラブロモビスフェノールAなどが挙げられる。

【0069】

充填剤としては、炭酸カルシウム、タルク、クレー、ケイ酸(塩)、カオリナイト、アスベスト、マイカ、ガラス繊維、ガラスパール、カーボン繊維、金属繊維、セラミックウイスカ、酸化チタン、チタンウイスカなどが挙げられる。

【0070】

物理的発泡剤としては、低級脂肪族炭化水素(ペンタン、ヘキサンなど)、塩素

化脂肪族炭化水素（塩化メチレンなど）、フッ素化脂肪族炭化水素などが挙げられる。

【0071】

分散剤としては、 M_n が1,000～100,000の分散剤、例えばナフタレンスルホン酸ホルマリン縮合物（ M_n 1,000～10,000）、ポリスチレンスルホン酸塩〔アルカリ金属（ナトリウム、カリウムなど）塩など〕（ M_n 1,000～100,000）、ポリアクリル酸塩〔アルカリ金属（ナトリウム、カリウムなど）塩など〕（ M_n 2,000～50,000）、カルボキシメチルセルロース（ M_n 1,000～50,000）およびポリビニルアルコール（ M_n 1,000～50,000）、ジイソブチレンとマレイン酸の縮合物（ M_n 1,000～50,000）およびその塩〔アルカリ金属（ナトリウム、カリウムなど）塩など〕〔例えば商品名「サンスパールPS-8」〔三洋化成工業（株）製〕〕などが挙げられる。

【0072】

本発明のスラッシュ成形方法の手順の一例を示せば以下のとおりである。

本発明のスキン形成剤を用いる場合は通常必要はないが、モールドキャビティー表面には予め離型剤〔公知の外部離型剤、例えばフッ素化合物型離型剤、オルガノポリシロキサン（40℃における動粘度100～10,000cStのジメチルポリシロキサン等）〕を60℃以下でエアースプレー、ハケ塗り等の方法で塗布しておいてもよい。塗布する場合でもその回数は極めて少なくてもよい。

次にこのモールドを熱砂加熱、オイル加熱等により加熱（200～300℃）する。

次いで本発明のスキン形成剤の入ったボックスとモールドを密着させ、回転することでモールドキャビティー内に本発明のスキン形成剤を導入し、5～45秒間回転（粉付け）した後余剰のスキン形成剤を除去し、さらに通常60～300秒、好ましくは70～120秒間保持してスキン形成剤の溶融を完結させたのち、モールドを水冷法等により冷却、脱型することによりスラッシュ成形体（通常1～2mmの厚さのスキン）が得られる。

【0073】

酸化防止剤としては、フェノール系〔2, 6-ジ-*t*-ブチル-*p*-クレゾール (BHT)、ペンタエリスリトールテトラキス〔3-(3, 5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート〕、2, 2'-メチレンビス(4-メチル-6-*t*-ブチルフェノール)など〕；硫黄系〔ジラウリル3, 3'-チオジプロピオネート (DLTDP)、ジステアリル3, 3'-チオジプロピオネート (DSTDP) など〕；リン系〔トリフェニルホスファイト (TPP)、トリイソデシルホスファイト (TDP) など〕；アミン系〔オクチル化ジフェニルアミン、*N*-*n*-ブチル-*p*-アミノフェノール、*N*, *N*-ジイソプロピル-*p*-フェニレンジアミンなど〕などが挙げられる。

【0074】

着色剤としては顔料および染料が挙げられる。顔料としては、有機顔料および無機顔料が挙げられる。

有機顔料としては、不溶性アゾ顔料、溶性アゾ顔料、銅フタロシアニン系顔料、キナクリドン系顔料等が挙げられ、無機顔料としては、クロム酸塩、フェロシアン化合物、金属酸化物、金属塩（硫酸塩、珪酸塩、炭酸塩、磷酸塩等）、金属粉末、カーボンブラック等が挙げられる。

染料としては、アゾ系、アントラキノ系、インジゴイド系、硫化系、トリフェニルメタン系、ピラゾロン系、スチルベン系、ジフェニルメタン系、キサントン系、アリザリン系、アクリジン系、キノンイミン系、チアゾール系、メチン系、ニトロ系、ニトロソ系、アニリン系などが挙げられる。

【0075】

ブロッキング防止剤としては、無機ブロッキング防止剤および有機ブロッキング防止剤が挙げられる。

無機ブロッキング防止剤としては、シリカ、タルク、酸化チタン、炭酸カルシウム等が挙げられ、有機ブロッキング防止剤としては粒子径10 μm 以下の熱硬化性樹脂（例えば、熱硬化性ポリウレタン樹脂、グアナミン樹脂、エポキシ樹脂等）および粒子径10 μm 以下の熱可塑性樹脂〔例えば、熱可塑性ポリウレタンウレア樹脂、イミド樹脂（マレイン酸イミド樹脂等）、ポリ（メタ）アクリレート樹脂等〕が挙げられる。

これらのうち好ましいのは有機ブロッキング防止剤、さらに好ましいのはイミド樹脂である。

【 0 0 7 6 】

上記添加剤 (C) の使用量は (B) の重量に基づいて、可塑剤、難燃剤はそれぞれ通常 3 0 % 以下、好ましくは 5 ~ 2 5 % ; 充填剤、物理的発泡剤はそれぞれ通常 2 0 % 以下、好ましくは 1 ~ 1 5 % ; 分散剤は通常 5 % 以下、好ましくは 1 ~ 4 % ; 紫外線吸収剤、酸化防止剤はそれぞれ通常 5 % 以下、好ましくは 0 . 1 ~ 2 % ; 着色剤は通常 3 % 以下、好ましくは 1 ~ 2 % ; ブロッキング防止剤は通常 3 % 以下、好ましくは 0 . 5 ~ 2 % である。

【 0 0 7 7 】

本発明のスキン形成剤に上記 (C) を含有させる方法は特に限定されされないが、例えば以下の方法が例示できる。

- ① (B) を製造する際に、(b) 中にブロッキング防止剤を除く (C) を予め含有させておき、得られた (B) の粉体とブロッキング防止剤を混合する方法。
- ② (B) の粉体に (C) を一括混合する方法。
- ③ (B) の粉体にブロッキング防止剤を除く (C) を混合した後、最後にブロッキング防止剤を混合する方法。

これらのうち、粉体流動性の良好なスキン形成剤が得られる観点から好ましいのは③の方法である。

【 0 0 7 8 】

上記スキン形成剤の製造における粉体混合温度は、通常 1 0 0 ℃ 以下、樹脂粉末同士の融着防止の観点から好ましくは 5 0 ~ 9 5 ℃、とくに好ましくは 6 0 ~ 9 0 ℃ である。

また、混合時間は特に限定されないが、通常 1 ~ 3 0 . 0 分、好ましくは 2 ~ 1 8 0 分である。

【 0 0 7 9 】

上記スキン形成剤の製造装置は特に限定されず、公知の粉体混合装置を使用することができる。

粉体混合装置の具体例としては、高速剪断混合装置〔三井鉱山（株）製「ヘン

「シェルミキサー」、深江工業（株）製「ハイスピードミキサー」等」、低速混合装置「ホソカワミクロン（株）製「ナウタミキサー」等」などが挙げられる。

【 0 0 8 0 】

本発明のスキン形成剤の粉体の平均粒径は、粉体流動性およびスラッシュ成形時に金型の細部まで粉が入り込むという観点から、好ましくは $100\mu\text{m}$ 以上、さらに好ましくは $120\mu\text{m}$ 以上、成形品表皮のピンホール発生の観点から、好ましくは $400\mu\text{m}$ 以下、さらに好ましくは $300\mu\text{m}$ 以下である。

また、 $75\mu\text{m}$ 以下の粒子の割合は、粉塵による作業環境、粉体流動性およびスラッシュ成形時に金型の細部まで粉が入り込むという観点から好ましくは 20 重量% 以下、さらに好ましくは 15 重量% 以下である。

【 0 0 8 1 】

本発明のスキン形成剤の T_g は、製造上の観点および低温での伸びの観点から、好ましくは $-75\sim-15^\circ\text{C}$ 、さらに好ましくは $-65\sim-20^\circ\text{C}$ 、とくに好ましくは $-60\sim-25^\circ\text{C}$ である。

【 0 0 8 2 】

本発明のスラッシュ成形方法において、モールド（金型）の温度は通常 $190\sim250^\circ\text{C}$ 、好ましくは $200\sim230^\circ\text{C}$ であり、脱型温度は通常 80°C 以下、好ましくは $50\sim70^\circ\text{C}$ である。

【 0 0 8 3 】

本発明のスラッシュ成形方法の手順の一例を示せば以下のとおりである。

先ずモールドに必要なにより、通常用いられる公知の外部離型剤（フッ素化合物型離型剤、シリコン化合物型離型剤等）を 60°C 以下でエアースプレー、ハケ塗り等の方法で塗布し、このモールドを熱砂加熱、オイル加熱等により加熱（ $200\sim300^\circ\text{C}$ ）する。

次いで本発明のスキン形成剤の入ったボックスとモールドを密着させ、回転することでモールドキャビティ内に本発明のスキン形成剤を導入し、 $5\sim45$ 秒間回転（粉付け）した後余剰のスキン形成剤を除去し、さらに通常 $60\sim300$ 秒、好ましくは $70\sim120$ 秒間保持してスキン形成剤の溶融を完結させたのち、モールドを水冷法等により冷却、脱型することによりスラッシュ成形体（通常 1

～2 mmの厚さのスキン）が得られる。

【0084】

また、上記スキン形成剤の溶融成形の際、該形成剤の固化前、固化と同時または固化後（一旦脱型した後、改めてモールドに成形後のスキンをセットする場合も含む）に、ポリウレタンフォーム原液を導入し発泡させて、コア材を形成させることによりスキン付ポリウレタンフォームを製造することができる。ポリウレタンフォームとしては密度が $0.02 \sim 0.5 \text{ g/cm}^3$ の軟質フォームおよび半硬質フォームが挙げられる。

【0085】

本発明のスキン形成剤を固化させてなるスキンおよび該スキンの層を有するスキン付ポリウレタンフォームは、とくに自動車のインストルメントパネル、コンソールボックス、アームレストなどの内装材用として好適に用いることができるほか、ソファ等室内家具の材料としても有用である。

【0086】

【実施例】

以下、実施例により本発明をさらに説明するが、本発明はこれに限定されるものではない。以下の記載において、部は重量部、％は重量％を示す。

【0087】

<試験方法>

各物性値は以下の試験方法で測定した。

(1) T_g

DSC [型名：DSC 220C、セイコー電子工業（株）製] を使用し窒素中で測定した。測定前段階として常温から 100°C まで昇温後 -100°C まで降温した。再び -100°C から昇温速度 $20^\circ\text{C}/\text{分}$ で 100°C まで昇温しながらその間に測定を行った。

(2) M_n

GPC [型名：HLC-8220、東ソー（株）製] を使用し溶媒にN，N-ジメチルホルムアミドを用いて測定した。

(3) 平均粒径（体積平均粒径）：

マイクロトラックHRA粒度分析計9320-X100〔日機装(株)製〕で測定した篩い下50%の粒子径の値である。

(4) 熱軟化開始温度

熱可塑性ポリウレタン樹脂粉末試料を190℃で2分間プレス成形し膜厚800～1,200 μ mのフィルムを作成した。このフィルムを試料として、熱軟化開始温度は、熱機械分析装置「サーモラモックスTMA8140」および「TAS100」〔いずれも理学電機(株)製〕を使用し、熱機械分析針入方式(以下、TMAと記す)により求めた。TMAチャートにおいて、「JIS K7121-1987、P. 5、図3、階段状変化」の方法に準じて、熱軟化開始温度は補外ガラス転移開始温度(T_{ig})と同じ方法で求めた。(TMA測定条件:昇温速度5℃/分、荷重5g、針直径0.5mm)

【0088】

製造例1

攪拌棒および温度計をセットした4つ口フラスコに、ポリブチレンアジペートジオール(M_n1,000)674部、1,4-ブタンジオール6.3部、1-オクタノール13.5部、および「チヌピン571」〔紫外線吸収剤、チバスペシャリティーケミカルズ(株)製〕2.6部を投入し110℃で溶解した。続いてHDI172部を投入し、110℃で6時間反応を行い、60℃に冷却後、テトラヒドロフラン(以下THFと略記)130部を加え、均一とし、イソシアネート基末端ウレタンプレポリマー溶液を得た。該プレポリマーの遊離イソシアネート含量は2.3%であった。これを〔プレポリマー1〕とする。

【0089】

製造例2

製造例1において、ポリブチレンアジペートジオール674部、1,4-ブタンジオール6.3部の代わりに、ポリブチレンアジペートジオール(M_n1,000)274部、ポリヘキサメチレンイソフタレートジオール(M_n900)40.2部、1-オクタノール13.5部の代わりにジ(n-ブチル)アミン13.5部、HDI172部の代わりに177部とする以外は製造例1と同様にして、イソシアネート基末端ウレタンプレポリマー溶液を得た。該プレポリマーの遊離イ

ソシアネート基含量は2.4%であった。これを「プレポリマー2」とする。

【0090】

製造例3

製造例1において、ポリブチレンアジペートジオール674部、1,4-ブタンジオール6.3部の代わりにポリブチレンアジペートジオール(Mn1,000)646部、1-オクタノール13.5部の代わりに14.2部、HDI172部の代わりに206部とする以外は製造例1と同様にして、イソシアネート基末端ウレタンプレポリマー溶液を得た。該プレポリマーの遊離イソシアネート基含量は4.4%であった。これを「プレポリマー3」とする。

【0091】

製造例4

製造例1において、ポリブチレンアジペートジオール674部の代わりにポリカプロラクトンジオール(Mn1,000)521部、1,4-ブタンジオール6.3部の代わりに11.7部、1-オクタノール13.5部の代わりに14.2部、HDI172部の代わりに水添MDI319部とする以外は製造例1と同様にして、イソシアネート基末端ウレタンプレポリマー溶液を得た。該プレポリマーの遊離イソシアネート基含量は4.3%であった。これを「プレポリマー4」とする。

【0092】

製造例5

ジアミンのMEKケチミン化物の製造

ジアミン〔ヘキサメチレンジアミン(HDA)またはイソホロンジアミン(IPDA)〕と過剰のMEK(ジアミンに対して4倍モル量)を80℃で24時間還流させながら生成水を系外に除去する。その後減圧で未反応のMEKを除去し、各ジアミンのMEKケチミン化物を得た。

【0093】

製造例1-1

ピーカー内に「プレポリマー1」100部、HDAのMEKケチミン化物5.45部を投入し、そこに「サンスパールPS-8」〔分散剤；ジイソブチレンと

マレイン酸との縮合物のNa塩、三洋化成工業（株）製] 1. 3部を溶解した分散剤水溶液340部を添加し、ウルトラディスパーザー [ヤマト科学（株）製] を使用して回転数9, 000rpmで1分間混合した。

この混合液を攪拌棒および温度計をセットした4つ口フラスコに移し、50℃で10時間反応を行った。反応終了後濾別、乾燥を行い、ポリウレタン樹脂粉末（B1）を調製した。該（B1）のM_nは23, 000、T_gは-55℃、平均粒径は150μm、熱軟化開始温度は140℃であった。

【0094】

製造例2-1

製造例1-1において、[プレポリマー1]の代わりに[プレポリマー2]、HDAのMEKケチミン化物5.45部の代わりに5.64部とする他は製造例1-1と同様にしてポリウレタン樹脂粉末（B2）を調製した。該（B2）のM_nは26, 000、T_gは-37℃、平均粒径は153μm、熱軟化開始温度は145℃であった。

【0095】

製造例3-1

製造例1-1において、[プレポリマー1]の代わりに[プレポリマー3]、HDAのMEKケチミン化物5.45部の代わりにIPDAのMEKケチミン化物13.2部とする他は製造例1-1と同様にしてポリウレタン樹脂粉末（B3）を調製した。該（B3）のM_nは26, 000、T_gは-60℃、平均粒径は151μm、熱軟化開始温度は135℃であった。

【0096】

製造例4-1

製造例1-1において、[プレポリマー1]の代わりに[プレポリマー4]、HDAのMEKケチミン化物5.45部の代わりにIPDAのMEKケチミン化物12.8部とする他は製造例1-1と同様にしてポリウレタン樹脂粉末（B4）を調製した。該（B4）のM_nは20, 000、T_gは-55℃、平均粒径は150μm、熱軟化開始温度は140℃であった。

【0097】

実施例 1

(B1) 100部、可塑剤として「CR741」[大八化学(株)製]を18部、添加剤として「タイペークR-820」[酸化チタン、石原産業(株)製]を1.5部、内部離型剤として「FZ2164」[エーテル変性オルガノポリシロキサン、日本ユニカー(株)製]を0.1部、ヘンシェルミキサー内に投入し200rpmで1分間混合した。

混合後、100℃で1時間熟成した後40℃まで冷却し、マレイン酸イミド樹脂粉末(ブロッキング防止剤、平均粒子径3 μ m、融点280℃)1部を添加して、本発明のスラッシュ成形ポリウレタンスキン形成剤(S1)を得た。この(S1)のTgは-50℃、平均粒径は160 μ mであり、75 μ m以下の粒子の含量は13%であった。

【0098】

実施例 2

(B2) 100部、可塑剤として「CR741」を18部、添加剤として「タイペークR-820」を1.5部、内部離型剤としてX22-3710[カルボキシル変性オルガノポリシロキサン、信越化学(株)製]を0.05部、ヘンシェルミキサー内に投入し200rpmで1分間混合した。

混合後、100℃で1時間熟成した後40℃まで冷却し、マレイン酸イミド樹脂粉末(前記のもの)1部を添加して、本発明のスラッシュ成形ポリウレタンスキン形成剤(S2)を得た。(S2)のTgは-32℃、平均粒径は160 μ mであり、75 μ m以下の粒子の含量は13%であった。

【0099】

実施例 3

(B3) 100部、可塑剤として「サンソフトEB300」[ポリエチレングリコール安息香酸ジエステル、三洋化成工業(株)製]を28部、添加剤として「タイペークR-820」を1.5部、内部離型剤としてX22-3710[カルボキシル変性オルガノポリシロキサン、信越化学(株)製]を0.05部およびFZ-2164[エーテル変性オルガノポリシロキサン、日本ユニカー(株)製]を0.1部、ヘンシェルミキサー内に投入し200rpmで1分間混合した

混合後、100℃で1時間熟成した後40℃まで冷却し、マレイン酸イミド樹脂粉末（前記のもの）1部を添加して、本発明のスラッシュ成形ポリウレタンスキン形成剤（S3）を得た。この（S3）のTgは-60℃、平均粒径は160μmであり、75μm以下の粒子の含量は13%であった。

【0100】

実施例4

（B4）100部、可塑剤として「CR741」を18部、添加剤として「タイペークR-820」を1.5部、内部離型剤としてX22-3710〔カルボキシル変性オルガノポリシロキサン、信越化学（株）製〕を0.05部および「スミモールドFA」〔フッ素変性リン酸エステル、住鉱潤滑剤（株）製〕を0.03部、ヘンシェルミキサー内に投入し200rpmで1分間混合した。

混合後、100℃で1時間熟成した後40℃まで冷却し、マレイン酸イミド樹脂粉末（前記のもの）1部を添加して、本発明のスラッシュ成形ポリウレタンスキン形成剤（S4）を得た。この（S4）のTgは-50℃、平均粒径は160μmであり、75μm以下の粒子の含量は13%であった。

【0101】

比較例1

実施例1の内部離型剤FZ-2164の代わりにKF-96〔ジメチルオルガノポリシロキサン、信越化学（株）製〕0.05部を使用する以外は、実施例1と同じ方法で、スラッシュ成形ポリウレタンスキン形成剤（S5）を得た。この（S5）のTgは-50℃、平均粒径は162μmであり、平均粒径が75μm以下の粒子の含量は12%であった。

【0102】

比較例2

実施例1の内部離型剤FZ-2164の代わりにステアリン酸亜鉛0.1部を使用する以外は、実施例1と同じ方法で、スラッシュ成形ポリウレタンスキン形成剤（S6）を得た。この（S6）のTgは-50℃、平均粒径は162μmであり、平均粒径が75μm以下の粒子の含量は12%であった。

【0103】

比較例 3

実施例 1 の内部離型剤 FZ-2164 の代わりにジペンタエリスリトール／アジピン酸／オレイン酸を 2／8／1 のモル比で反応させた重縮合物 0.1 部を使用する以外は、実施例 1 と同じ方法で、スラッシュ成形ポリウレタンスキン形成剤 (S7) を得た。この (S7) の Tg は -50°C 、平均粒径は $162\mu\text{m}$ であり、平均粒径が $75\mu\text{m}$ 以下の粒子の含量は 12% であった。

【0104】

＜評価方法＞

(1) 離型抵抗

実施例 1～4 および比較例 1～3 で得た (S1)～(S7) を、それぞれ 220°C に加熱した平らな金型に 30 秒間接触させ熱溶融後未溶融の粉末を除去し、室温中で 1 分間静置した後、水冷してスキン (厚み 1.0mm) を作成した。

得られたスキンを金型に密着させた状態で 2.5cm 幅に切り、一端を剥がしてオートグラフにセットし、型面に対し 90° の方向に $200\text{mm}/\text{min}$ の速度にて離型して離型抵抗を測定した。

【0105】

(2) フォーム剥離

得られた (S1)～(S7) の各スキンを金型内にセットした状態でその上にポリウレタンフォーム原液 [末端 EO 付加ポリプロピレントリオール ($M_n 5,000$) 95 部、トリエタノールアミン 5 部、水 2.5 部、トリエチルアミン 1 部および粗製 MDI 61.5 部からなる混合液] を導入し、型閉めして発泡成形し、(S1)～(S7) の各スキン付きのポリウレタンフォーム成形体を得た。

得られた成形体を幅 2.5cm 、長さ 20cm 幅に切り取り、オートグラフにセットして、剥離面に対し 180° の方向に剥離速度 $200\text{mm}/\text{min}$ でスキンを剥がし、剥離強度を測定するとともに、剥離面の状態を観察した。

(評価基準)

○：材破

△：一部界面剥離

×：全面界面剥離

【0106】

(3) 耐ブリードアウト性

上記(2)で得られた成形体を120℃の循環乾燥機内で500時間熱処理した後、各スキン表面のブリードアウト状態(表面外観)を目視観察した。

(評価基準)

○：ブリードアウトなし

×：ブリードアウトあり

【0107】

【表1】

		実施例				比較例		
		1	2	3	4	1	2	3
スキン形成剤		S1	S2	S3	S4	S5	S6	S7
離型抵抗 (kg/2.5cm)		0.1	0.2	0.2	0.1	5.0	5.0	0.5
フォーム 剥離	剥離強度 (kg/2.5cm)	0.4	0.5	0.5	0.4	0.1	0.5	0.1
	剥離面状態	○	○	○	○	×	○	×
耐ブリード アウト性	表面外観	○	○	○	○	×	○	○

【0108】

【発明の効果】

本発明のスラッシュ成形ポリウレタンスキン形成剤用内部離型剤(A)は、下記の効果を奏することからインストルメントパネル等の自動車内装材のスキン-

ポリウレタンフォーム一体発泡成形品の製造に特に有用である。

- (1) ポリウレタンスキンと金型との離型性の付与特性に優れる。
- (2) ポリウレタンスキンとポリウレタンフォームとの接着性に悪影響を及ぼさない。
- (3) 耐ブリードアウト性に優れ、成形品の表面外観を損なわない。

1

2

【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 スキン付ポリウレタンフォーム用スキンを製造し得るスラッシュ成形ポリウレタンスキン形成剤用の内部離型剤であって、十分な離型効果と、スキンとポリウレタンフォームとの接着性の両立、並びに耐ブリードアウト性にも優れた内部離型剤、並びに該内部離型剤を含有するスキン形成剤を提供する。

【解決手段】 特定の極性基を有する変性シリコーンおよび／または特定のフッ素変性リン酸エステル（塩）からなるスラッシュ成形ポリウレタンスキン形成剤用内部離型剤。

【選択図】 なし

認定・付加情報

特許出願の番号	特願2002-226743
受付番号	50201152079
書類名	特許願
担当官	第六担当上席 0095
作成日	平成14年 8月 5日

<認定情報・付加情報>

【提出日】	平成14年 8月 2日
-------	-------------

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [000003207]

1. 変更年月日	1990年 8月27日
[変更理由]	新規登録
住 所	愛知県豊田市トヨタ町1番地
氏 名	トヨタ自動車株式会社

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [000002288]

1. 変更年月日 1990年 8月 8日

[変更理由] 新規登録

住 所 京都府京都市東山区一橋野本町11番地の1
氏 名 三洋化成工業株式会社

2. 変更年月日 2003年 4月 7日

[変更理由] 名称変更

住 所 京都府京都市東山区一橋野本町11番地の1
氏 名 三洋化成工業株式会社